#### (C) WPI / Thomson

- AN 1989-217164 [30]
- AP JP19870313168 19871212
- PR JP19870313168 19871212
- TI Oxidn. resistant rare earth permanent magnet mfr. by sintering and heat treating obtd. sintered compact contg. rare earth-transition elements-boron magnetic crystal grains
- IW OXIDATION RESISTANCE RARE EARTH PERMANENT MAGNET MANUFACTURE SINTER HEAT TREAT OBTAIN COMPACT CONTAIN TRANSITION ELEMENT BORON MAGNETIC CRYSTAL GRAIN
- IN ENDO K; HASEBE A; SATO T
- PA (TOHM ) TOHOKU METAL IND LTD
- PN JP1155603
- A 19890619 DW198930
- PD 1989-06-19
- IC C22C33/02; H01F1/08
- ICAI- C22C33/02; H01F1/08; H01F41/02
- ICCI- C22C33/02; H01F1/032; H01F41/02
- DC L03 M22 M27
  - ~ V02·
- AB Rare earth permanent magnet is made by sintering for producing sintered compact contg. R1T14B magnetic crystal grains, and 1st R-T-B bonding phase (R is rare earth elements including Y, T is transition elements including Fe and Al), by powder metallurgy; sintered compact is heat treated at 400-800 deg. C for 100 hrs. or less to deposit 2nd R-T-B bonding phase. 1st, and 2nd bonding phases are R(T.B)x (x is 1-4) intermetallic cpd., comprising 20-50 of R, up to 20% of Al, up to 10% of B, and balance Fe.
  - USE :

For making permanent magnet with good corrosion resistance, and good magnetic characteristics at low cost.

Page I

## ⑩日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

# ② 公 開 特 許 公 報 (A)

平1-155603

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

匈公開 平成1年(1989)6月19日

H 01 F 1/08 C 22 C 33/02

B-7354-5E 7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

**図発明の名称** 耐酸化性希土類永久磁石の製造方法

②特 願 昭62-313168

光

**20**出 期 昭62(1987)12月12日

宫城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社

内

**砂発 明 者 佐 藤 隆 文** 

宫城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社

内

⑫発 明 者 遠 藤 和

宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社

内

⑪出 顋 人 東北金属工業株式会社

宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

②代理人 井理士 芦田 坦 外2名

明 細 삌

### 1. 発明の名称

耐酸化性希土類永久磁石の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

1. 粉末冶金法により挽結して、R: T:18 磁性結晶粒子、及び該磁性結晶粒子と界面を形成する第1のR-T-B系結合相(ここで、RはYを含む希土類元素、TはFe及びAIを含む2種以上の還移元素である)を含む焼結体を生成する耐酸化性希土類磁石の製造方法において、前記焼結体を、実質的に、400~800℃の範囲内で100時間以下の時間熱処理を施し、第2のR-T-B系結合相を析出させることを特徴とする耐酸化性希土類永久磁石の製造方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の耐酸化性希土 製磁石の製造方法において、前記第1及び第2の 結合相は、R(T・B)。(ここで、×は1~4 の数を表す。)金属間化合物であって、20~ 50%のR、20%以下のAI、10%以下のB及び、残部Feからなることを特徴とする耐酸化性希土類磁石の製造方法。

3. 特許 請求範囲第2項記載の耐酸化性希土類

永久磁石の製造方法において、前配Feは、原子百分率で21%未満を次に示す少なくとも1種以上の元素で置換することが許容され、該置換率は、Si:10%以下、Ti:8%以下、V:16%以下,Cr:15%以下、Mn:14%以下、Cu:20%以下、Ge:12%以下、Zr:9%以下、Nb:20%以下、Mo:16%以下、Sn:6%以下、Sb:4.5%以下、H1:9%以下、Ta:18%以下、W:16%以下、Bi:8.5

であることを特徴とする耐酸化性希土類永久磁石 の製造方法。

3. 発明の詳細な説明 [産業上の利用分野]

%以下

本発明は、RaTiB(Rはイツトリウムを含む希土類元衆、Tは遊移元衆、Bはホウ衆)系永久磁石の中でRiFeiAliBを主成分とする耐酸化性希土類永久磁石製造方法に関するものである。

## [従来の技術]

一般にNd,FellBにて代表されるR-T-B系磁石は、Sm-Co(サマリウム・コバルト) 系磁石と比べて、使れた磁石特性を有するので、 各種材料として広く使用されている。

しかしながら、酸化防止皮膜を磁石体の表面に形成した場合、例えば、メッキ液等のように使用される水溶液の影響で、磁石中のNd・Pe固溶体が酸化し、皮膜形成後も内部から酸化が進行して、体積が増加し、これにより皮膜の剥離等を生じる不具合があった。

これは、希土類磁石中にNd·Fe固溶体相が 三次元的に連続して分布しているためであり、本 来の酸化皮膜による耐食性を付与することが困難 であった。

本発明の技術的課題は、上記欠点を鑑みてなされており、然処理により磁性相粒間の組織改善が行われて、耐食性が大きく且つ磁石特性のすぐれた耐酸化性希土類永久磁石製造方法を提供することである。

## [ 問題点を解決するための手段]

本発明によれば、初末冶金法により焼結して、RェTinB磁性結晶粒子、及びこの磁性結晶粒子 と界面を形成する第1のRーTーB系結合相(ここで、RはYを含む名土類元素、TはFe及び での範囲内の温度で不活性雰囲気もしくは大気中で行なわれている。上記した最後の熱処理工程は、必要に応じて、300~100℃の間の温度で行われている。この熱処理工程により焼結体の磁石特性の向上がはかられている。

ここで、第8回に従来のR。Fei+B系合金磁石の組織構造を示す。

[ 発明が解決しようとする問題点]

A』を含む2種以上の選移元素である)を含む焼 結体を生成する耐酸化性希土類磁石の製造方法に おいて、前記焼結体を、実質的に、400~800 ℃ の範囲内で100時間以下の時間熱処理を施し、 第2のRーTーB系結合相を折出させることを特 徴とする耐酸化性希土類永久磁石の製造方法が得 られる。

ずなわち本発明の希土類永久磁石の製造方法は 焼結後に熱処理を400~800℃の範囲内の温 度で0~100年範囲内で行うことにより、

R(T・B)。、(ここで×は×=1~4の数を表わす。)で表わされる錆びにくい金属間化合物からなる結合相を新たに生成し、磁性相の粒子のまわりを取り囲み、R・Fe固溶体を、分散、孤立化した組織にし、これにより侵れた耐食性をおいても、優れた保磁力特性が得られる。

また、R。FeinB系磁石の組織において、既 述したように、R・Pe固溶体相が三次元的に連 続して分布することが、耐女性の妨げとなってい る。しかし、本発明のR(Fe・Al)B系磁石によれば、上記の様な金属間化合物の結合相に取り囲まれた組織にすることで、熱処理状態においてもメッキ等、耐酸化皮膜形成後において、極めて有効な耐食性の改善を行うことができた。

本発明で得られた結合組織をもつ磁石材料の表面に、紡舗メッキを行った場合、R。FeinB系磁石材料でみられるような磁石中のR・Fe固溶体相の酸化はみとめられず、皮膜のふくれ剥離は全く起こらない。従って、本発明による磁石では、メッキの持つ本来の耐食性を十分活用することが可能となる。

即ち、Nd。(Pe・Al)」B系の磁石焼結体においては、Nd。Pe」B系磁石焼結体の組織とは異なる結合相で、磁性相の粒子のまわりを取り囲み、かつ、Nd・Fe固溶体相の量を低波させ、分散、孤立化した組織を形成することに対象と、焼結体に優れた耐食性を付与し、さらに耐酸化性皮膜を施すことになり、極めて高い耐食信頼性を付与する結果となる。ここで熱処理温度を

学組織の第1の粗粉末、32%,3.0%, 0.95%,残部の化学組成の第2の粗粉末、 34%,4.0%,0.93%,残部の化学組成 の第3の粗粉末となるよう秤量配合し、それぞれ ボールミルを用いて平均粒径3~5μmに微粉砕 し、第1乃至第3の微粉末を得た。

この第1の微粉末の集合体複数を20k0eの磁場中で1.0 ton/dの圧力で成形し、第1乃至第6の圧粉体を得た。

次いで、この第1の圧物体を1000~1200℃の範囲内の温度にて、10~2 hr A r 中で焼結し第1の焼結体を得た。第2乃至第6の圧物体から同様にして第2乃至第6の焼結体を得た。第2の微粉末を同様な工程により、第7乃至第1.2の焼結体、第3の微粉末から第13乃至第18の焼結体を得た。

続いて第1万至第6の焼結体をこの順に400 °,500 °,600 °,700 °,800 °,900 °で2Hr 熟処理を行って、第1万至第6の殴石を得た。

同様にして第7乃至第12、第13乃至第18

400~800℃の範囲内としたのは、400℃未満の温度では、金属間化合物の結合相がNd・Pe固溶体相と反応して結合組織が生成するために、長時間を要し、かつ「Hcの向上がほとんど認められない。

一方、800℃より高い温度では iHcの向上はわずか認められるが、目的とする結合相組織が形成されず、耐食性が劣るからである。

### [实施例]

本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。 実施例1.

まず純皮99vi%以上のNd,Fe,Al,B を用い、Ar雰囲気で高周波加熱により27.0 wt%のNd-1.25vt%B-Febalの磁性相 となるベきインゴット及び65 wt%Nd-20.0wt %Al-0.65 wt%B-Febalの結合相とな るベきインゴットを得た。

次に、このインゴットをディスクミルにて粗粉 砕し、最終的にNd, Al, B, Feがそれぞれ 重量で30%、2.0%、0.97%。残部の化

から第7乃至第12の磁石、第13乃至第18の 磁石を得た。

700℃で2Hr熱処理を行って得た第4、第 10、第16の磁石の諸特性(Br. Hc. Hc, (BH) Bax)を第1表に示す。併せて、 第19の磁石の特性を配す。表1より本実施例は Hcがすぐれていることがわかる。

## 以下织日

(k0e) (HG0e) 11.5 36.5 13.2 32.0	(k0e) 10.5 10.0	(k6) 12.5 11.7 10.5	第 4 5 6 数据 数 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6
(K0e) 11.5 13.2 14.0		(k0e) 10.5 10.0	

紙

K

۴

苡

比較のため、A』を含まない、34 Wt % Nd ー1.0 Wt % B ー F e bal の組成を有する粗粉末から上記と同様にして第4の焼結体を得て、700℃で熱処理して第19の磁石を得た。第1年第18の磁石試料を40℃、湿度70%の環境下に1年間放置試験を行った結果、表面に何ら変化は見られなかった。

比較のための第19の磁石試料は同条件下において、表面にNd酸化物である白い粉が付着し内部まで酸化が進行していることを示すように端部より砕け崩壊するのが見られ、本発明の実施例1に係る希土類磁石は、耐食性が若しく使れていることが確認された。

第1図は本発明に係る希土類永久磁石の顕微鏡写真の例を示す。この図において、白い粒子からなる磁性相の周囲に薄灰色の金属間化合物の結合相が形成され、結合相に囲まれた磁性相の粒間に黒色Nd・Fe固溶体相が分散し点在している。第8図は、従来のNd₂FeぃB合金の顕微鏡写真の一例を示す。この図において、磁性相の周囲

に結合相が形成されておらず、磁性相の粒子の同 囲は黒色のNd・Fe固溶体相に囲まれている。

この結合相があることから本発明の実施例1に 係る希土類磁石が耐食性に優れていることがわか る。

第2図は、本発明の実施例1に係る希土類磁石の熟処理温度と保磁力( 」H c ) の関係を示すグラフで、熱処理が400でと900ででは「H c は小さく、500~800での範囲内の温度では苦しい「H c の向上が認められ、特に700~800での範囲内の温度では苦しい「H c の向上が認められた。尚第1図は、上記第17の磁石、第2図は第19の磁石より作成した。

第2図は、曲線11は、第1乃至第6の磁石、曲線12は第7乃至第12の磁石、曲線13は第13万至第18の磁石より得られている。 実施例2.

本発明の実施例2について述べる。第3回は、 本発明に係る希土類永久磁石の第2の例を示す顕 徴頗写真である。この図においては、結合相折出 がみられ、その量は増加しており、Nd·Fe固 溶体相は分散孤立化し、その量は減少する傾向に ある。

第4図は、熱処理時間と保磁力の関係を示す。この図において、曲線15、曲線16、曲線17ともに熱処理時間が1~10Hrの範囲内では上昇が見られるが、10Hr以上の範囲では徐々に、Hcが減少する。また100Hr以上行っても、Hcの向上が見られない。このことから0~10Hrの短時間の熱処理によっても、Hcの大きな磁石を得ることができることを示している。

また、40℃、湿度70%の環境下に1年間放置しても表面に何ら変化は見られなかった。

次に、この希土類永久磁石は次のように製造された。

まず、実施例1に於ける第4の焼結体を700 で、2,24,48,120,240HFの時間保 持した後急冷して順に第20万至第24の希土類 磁石を得た。同様に第10の焼結体から第25万 至第29の希土類磁石、第16の焼結体から第 30乃至第34の希土類磁石を得た。

ここで第3回は、第32の希土類磁石を試料と して作成されている。また郊4図において曲線 15は、第20乃至第24、曲線16は第25万 至第29、曲線17は第30乃至第34の磁石を 試料として作成されている.

#### 実施例3.

第5回、第6回は本発明に係る希土類永久磁石 の顕微鏡写真の第3の例を示す。これらの図にお いて、第1図及び第3図と同様な磁性相の粒子の まわりを薄灰色の結合相が取り囲み、黒色の N d ・Pe固溶体相が分散、孤立しており、短時間の 熟処理で、結合相組織が形成されることが認めら れた。第7図は、熟処理時間と保磁力(iHc) の関係を示す、この図は実施例2の場合と同様に、 保持力は熱処理時間は0~10Hr範囲内では、増 加し、10~100Hrの範囲においては減少を示 し、100Hr以上の範囲では保磁力を高めるのに 効果がないことが認められた。

次に、この希土類永久磁石の製造は次のように

行われた、純皮99 vt%以上のNd·Fe, Al. Bを用意し、Ar雰囲気中にて高周波加熱により、 磁性相成分としてNd, Al, B.Peが重量で 29%.2.0%.1.0%,残部の化学組成の 粉体と結合相成分として、55%,2.0%。 0.6%, 残部の化学組成の粉体から第3.第4 のインゴットを得た。

この組成は、実施例2に係る試料の磁性相、及 び結合相の組成分析をEDX及びE、P、M、A による測定値で、その他を第2表に示す.

以下於日

33 2 8 架  $\alpha$ Ö Ö Ö 40 福 54.9 55.3 Z 离 = 2 (KK) 83 윉 88 栗 B 牡 A 趙 29.0 T Z 图 图 -0.958-Fe ba -0.938-Fe -0.978-fe 出 34Kd-4.0 AD 30Kd-2.0 AD 32Nd-3.0 AB

聚

(1)

田

띘

**Pa** 

1 অ

ディスクミルにより上記の第3及び第4のイン ゴットをそれぞれ狙粉砕し、第3及び第4の狙粉

第3及び第4の租粉末を、化学租成が重量で Nd, Al, B, Feがそれぞれこの順に30%, 2.0%,0.98%,残部鉄となるように秤量 配合し、微粉砕して第35乃至39の微粉末を得 た。同様に上記と同元素の化学組成が重量で、そ れぞれこの頃に32%,2.0%,0.95%. 残部鉄となる第40万至第44の財粉末、化学組 成が重量でそれぞれこの頃に34%,2.0%. 0.92%、残部飲となる第45乃至第49の飲 粉末を得た。次に第35乃至39の敵粉末を磁場 中成形、焼結を行って、第35乃至39の焼結体 を得た、700℃にて2、24,48,120. 240時間保持し熱処理を行って第35乃至第3 9の希土類磁石を得た、同様にして第40乃至第 44の希土類磁石、第45乃至第49の希土類磁 石を得た。

第5回は、第45、第6回は第47の希土類永

久磁石を試料として作成されている。

第7図は、第35乃至第49の希土類永久磁石の試料から求められたものである。曲線20は第35乃至第39、曲線21は第40乃至第44、曲線22は第45乃至第49の希土類永久磁石の試料から求められている。

第3表に、第35、第40、第45の希土類磁石の試料の磁石特性を示す。これは、永久磁石特性を充分満足するものである。

以下余日

BH) nax S S S (KGDe) S 0 S (kOe) H 喪 0 3 (k0e) H 0 採 S (KG) **(22)** 3 私 45 \$ H

1. 分条日

従って、第1及び第2のインゴット、第3及び 第4のインゴット等、インゴットの組成が磁性相 又は結合相の化学組成に近似するものであるなら は、特に化学組成には限定されない。 実施例4.

実施例1、2、3で得られた希土類磁石の耐食性を調べるため、実施例1、2、3で使用した熱処理よりの磁石を任意に選択し、たて10m機10m高さ8mに加工した後、Cu下地紡館メッキ後電解N1メッキ、及びクロがメート処理を施し、これらの試験片を80℃、湿度90%の条件下で300Hr耐食試験を行った。 財結果を第4表に示す。比較の為同時に行ったNdPeB系合金の試験片の耐食試験結果を併記する。

日兔不以

	<b>松</b>	联			
	· ★	監	퐈	<b>68</b>	
	結合組織有		結合組織無	凝	
ニッケルメッキ	、液化なし		全国赤さび夜間の関離	全面赤さび、皮膜の製業、ふくれ	€.
サーメロク雰囲	婚都にわずかな赤さび	な赤さび	全面赤さび皮膜の劉韓	全面赤さび 皮膜の劉羅、ふくれ	4

不然

# 特開平1-155603(7)

本発明の実施例に係る試験片は、比較例のNd · Fe · · · B 合金に比べ赤さび、剥離、ふくれ等が生成せず、耐酸化皮膜形成の工程中に酸化化皮膜形成の工程中に酸化化皮膜のような結合相組織を形成した磁石は、耐酸化皮膜のもつ本来の優れた耐食性を十分活用することで、耐食性により高い信頼性を与えることができる。実施例5.

純皮99wt%以上のNd, Fe, Al, B, Co, Ni, Mnを用い、Ar雰囲気で高周波加熱により、28wt%Nd-2. OAl-1. OB-bal Feのインゴットと、54. 4wt%Nd-2. 2Al-22. OCo-0. 54B-bal Fe、55. 4wt%Nd-2. 2Al-21. 9N1-0. 54B-bal Fe、55. 2wt%Nd-2. 3Al-20. 8Mn-0. 55B-bal Feのインゴットを得た、ディスクミルを用いて各インゴットを視かし、最終的に34wt%Nd-2. OAl-5. ONi-0.90B

- bal Fe、34 Yt%Nd-2.1A1-4.6 Mn-0.90B-bal Feの各組成になるよう に秤量配合した。実施例1と同様に、飲粉砕、磁 場中成形、焼結を行ない、さらに、これらの焼結 体を700℃で2 Hrの時間保持し熟処理を行なっ た。第5 表にそれぞれの焼結体の磁石特性を示す。

日念不以

(BHC)	8.8	27.0	21.0
,H c (%e)	9.5	7.0	8.0
•H c (k0e)	8.5	6.0	5.0
B r (K6)	12.0	11.0	83.8
(4代%)	34xd-2.0 A4 -5.0Co-0.9B-balfe	34Nd-2.0 A& -5.0Ni-0.98-balfe	34Nd-2.0 A4 -4.6Nn-0.9B-balfe

丧

S

溉

以下余日

尚、Co, Ni, Mnの合有量は、原子百分平 で、Co; 5、3%、Ni; 5.9%、Mn; 5.5%である。

#### 実施例6.

### [発明の効果]

以上述べたように、本発明によれば、Nd·P

## 特閒平1-155603(8)

e・Al・B系磁石において、Nd:FeiB系 和組織とは異なる結合相が生成することにより、Nd・Fe 固溶体相を分散・孤立化した組織を形成する等の磁性相粒間の組織改善が行われて磁である。さらに本発明の希土類磁石においては、表面に耐放化性を関を指すことにより、極めて高い耐な信頼性を付与することが可能となり、本系の磁石の適用範囲を従来より、さらに拡大するものである。

本発明によれば、熱処理温度を400~800 での範囲内、保持時間0~100Hr(0を含ます) の範囲から、短時間の熱処理で結合組織を形成す る条件を設定できることは、工業上極めて有益で ある。

そして、この短時間の熱処理により、優れた耐 女性に加えて、永久磁石として十分に優れた磁石 特性を得ることができこのことは、本発明が希土 類永久磁石製造方法においてコストダウン等の多 大なメリットを引き出すものといえる。

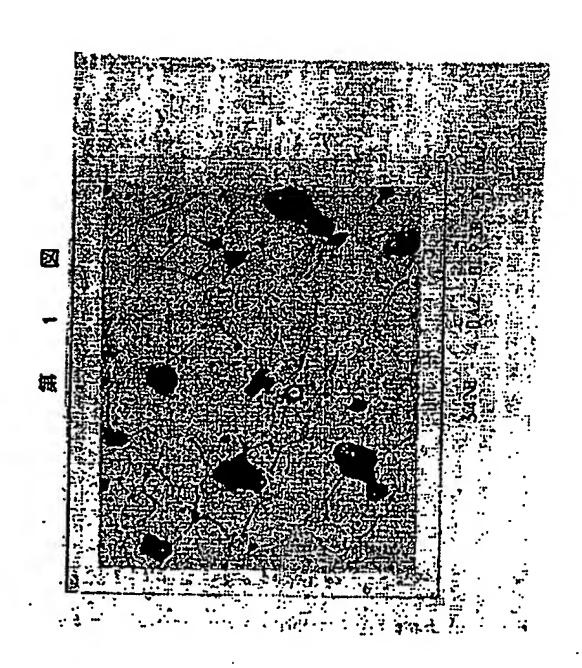
以下余日

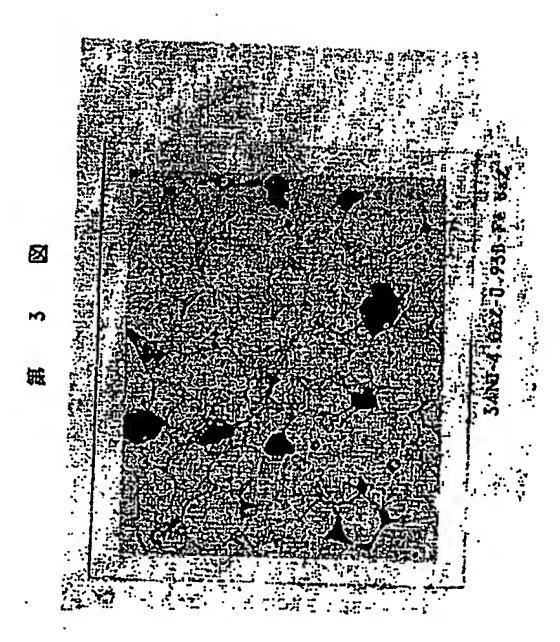
## 4. 図面の簡単な説明

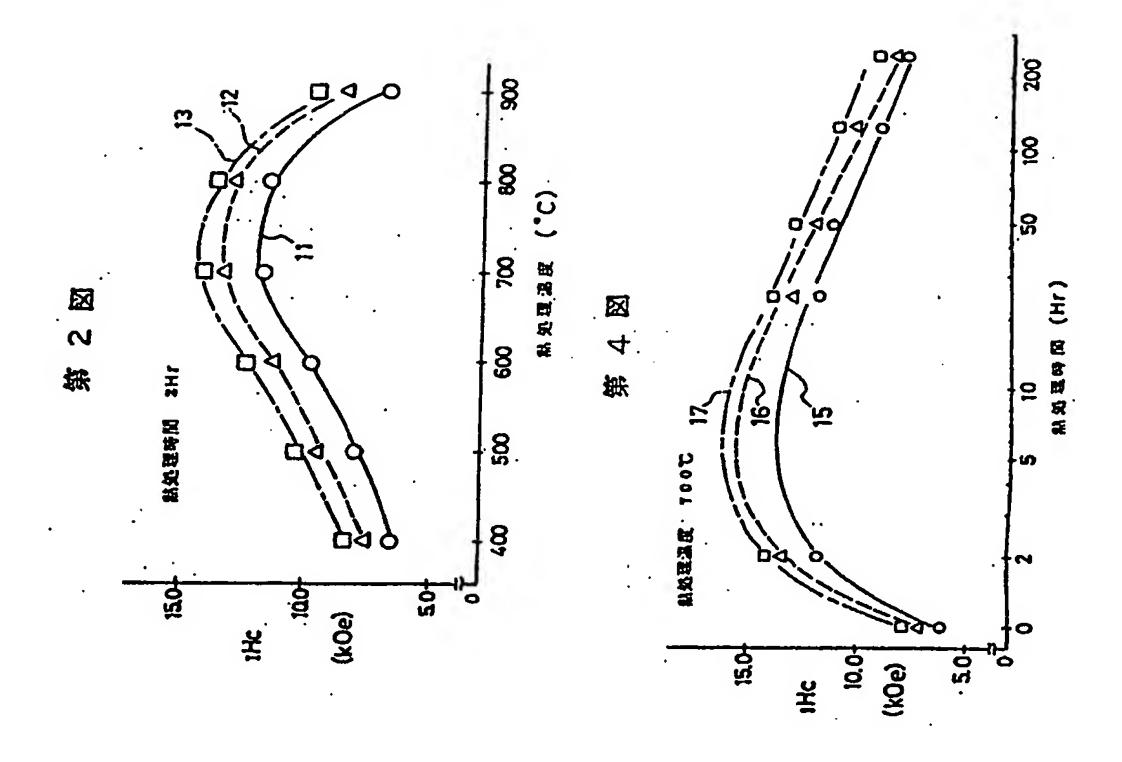
第1回は本発明の実施例1に係る希土類永久磁石の組織構造を示す顕微鏡写真、第2回は、本発明の実施例1に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第3回は、本発明の実施例2に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第5回以上、本発明の実施例3に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第5回以上、本発明の実施例3に係る希土類永久磁石の特性を示す図、第8回は、本発明の顕微鏡写真、第7回は、本発明の実施例3に係る希土類永久磁石に係る顕微鏡写真である。

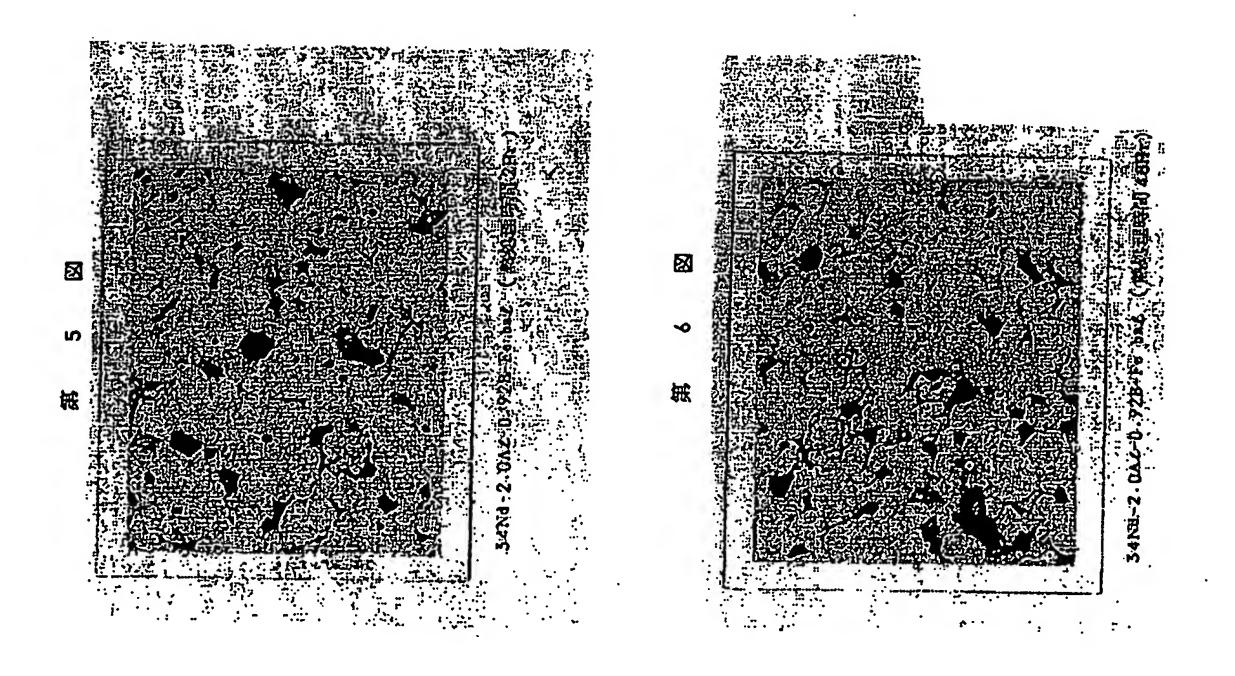
代理人 (7783) 弁理士 池 田 嶽 仍











第 8 図

